

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—8428

⑤Int. Cl.³
 C 08 G 59/68
 C 08 F 2/48
 C 08 L 61/06
 61/20

識別記号

府内整理番号
 2102—4 J
 6505—4 J
 7455—4 J
 7455—4 J

⑬公開 昭和56年(1981)1月28日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭光重合性及び熱重合性組成物

ルボード・チャーチ・ストリー
ト18

⑯特 願 昭55—83429

⑰発明者 エドワード・アービング

⑯出 願 昭55(1980)6月19日

イギリス国ケンブリッジ・シー

優先権主張 ⑯1979年6月19日 ⑯イギリス
(GB) ⑯7921380ビー5 Oエーエス・バーウェ
ル・スワツフアム・ロード41⑯1980年2月27日 ⑯イギリス
(GB) ⑯8006626⑯出願人 チバ・ガイギー・アクチエンゲ
ゼルシャフト⑰発明者 ジョージ・エドワード・グリー
ンスイス国バーゼル市クリベック
ストラーセ141イギリス国ケンブリッジ・シー
ビー2 5デーエス・ステープ

⑯代理 人 弁理士 尊優美 外1名

明細書

1. 発明の名称

光重合性及び熱重合性組成物

する炭素原子数4ないし10の二価の基を表わし、R⁶は炭素原子数6ないし15のアリール基を表わし、Mは金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、Xはハログン原子を表わし、ロは4, 5または6でMの原子価より大きい数を表わす。)で表わされるアリールオキシカルボキソニウム塩の有効量とからなることを特徴とする光重合性及び熱重合性組成物。

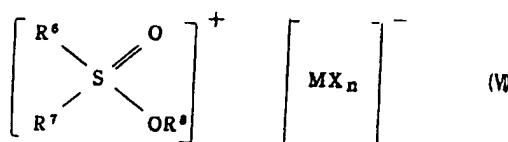
2. 特許請求の範囲

(1) a) カチオン性触媒の影響下で高分子量物質に変換され得る化合物若しくは該化合物の混合物と

(2) 式 VIにおいて、

R⁶及びR⁷は各々炭素原子数6ないし11のアリール若しくはアリールオキシ基を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

b) 次式：



(式中、R⁶及びR⁷は各々1)ハロゲン原子で置換されていてもよくそして鎖がエーテル酸素原子若しくはスルホニル基で中断されていてもよい炭素原子数1ないし6のアルキル基、2)炭素原子数6ないし15のアリール基、または3)炭素原子数6ないし15のアリールオキシ基を表わすか、またはR⁶及びR⁷は上記式の亜鉛原子と一緒にになって複素環式基を形成

(3) 式 VIにおいて、

R⁶及びR⁷が一緒にになって形成した炭素原子と水素原子とからのみ構成される単環式鎖を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 式 VIにおいて、

R⁶が未置換または各々炭素原子数1ないし4のアルキル若しくはアルコキシ基1個若し

くは2個によって、ニトロ基1個若しくは2個によってまたはフッ素原子、塩素原子若しくは臭素原子1個若しくは2個によって置換されたフェニル若しくはナフチル基を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 式Vにおいて、

Mはホウ素、磷、砒素、アンチモンまたはビスマスを表わし、Xはフッ素原子若しくは塩素原子を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(6) b)がジフェニルフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルジフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルジフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、p-トリルフェノキシ-p-トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、エチル(エチルスルホニルメチル)-p-トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クロロフェ

(3)

図第8項記載の組成物。

5 発明の詳細な説明

本発明は、カチオン的重合性物質とアリールオキシスルホキソニウム塩とからなる組成物に関する。

また本発明は、化学線によるこのような組成物の重合及びこのようにして得た光重合した生成物の熱硬化剤の存在下熱による場合によっては更に架橋すること、このような組成物の熱だけの作用による重合及びこのよう組成物の印刷版、印刷回路及び強化複合材料における表面塗料として及び接着剤としての使用に関する。

多くの理由で、化学線によって有機材料の重合を誘起させるのが望ましいとされている。光重合手順の使用は、例えば毒性、可燃性及び汚染の危険を伴なう有機溶媒の使用と溶媒回収のコストを回避することができる。光重合は、きまたた処理即ち照射した範囲に限定された樹脂組成物の不溶化を可能とするので、印刷回路及び印刷板の製造を可能とすると共に、または所望

ノキシ-p-トリルフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムテトラフルオロボレートまたは1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモニートである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) a)が1,2-エポキシド、ビニルモノマー若しくはブレポリマー、アミノラストまたはフェノラストである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) a)がエポキシド樹脂またはフェノールとアルデヒドとから作られたレゾール樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(9) a)100重量部当りb)0.1ないし7.5重量部含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(10) 更にエポキシド樹脂若しくはレゾール樹脂の潜熱硬化剤を硬化量含有する特許請求の範

(4)

の区画に制限した基質の接觸を可能とする。更に製造工程においては、照射手順は、加熱及びその結果としての冷却工程を伴なう万法よりはしばしば急速である。

或る種の芳香族シアゾニウム塩は、化学線の照射によって分解を受け、この塩をカチオン的に重合し得る物質と混合した場合には、照射によって発生したルイス酸が重合を誘発することはずっと以前から公知である(例えば英國特許第1,321,263号明細書参照)。しかしながらこのシアゾニウム塩は完全に満足し得るものではなかった:即ち、シアゾニウム塩とカチオン的重合性物質との混合物の可使時間が特に日光の下ではあまりにも短かすぎるし、そして第2にルイス酸触媒の遊離中に塩素が発生し、このガスの発生が触媒をうまく使用し得る万法の範囲を制限する。

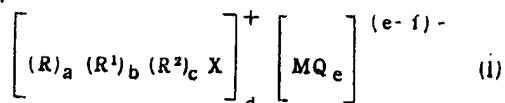
それ故照射によって酸触媒を遊離させながら、塩素を発生せしめない他の化合物でこれらシアゾニウム塩を置き換える多くの提案がなされて

(5)

(6)

きた：特に硫黄のオニウム塩とヨードニウム塩が渠中的に研究されてきた。

このようにして、英國特許第1516511号明細書及び対応する米国特許第4058401号明細書に於て、モノ-1,2-エポキシド、エポキシド樹脂（即ち平均1個以上の1,2-エポキシド基を含有する物質）またはこれらの混合物が、輻射エネルギーに暴露された時ブレンステッド酸触媒の脱離によってエポキシド（またはポリエポキシド）を重合若しくは硬化させ得る量存在する酸素、硫黄、セレン若しくはテルルの輻射線感受性芳香族オニウム塩によって重合若しくは硬化し得ることが最近開示された。このようないずれとして明細書中に記載されているのは、次式1：



（式中、Rは1価の芳香族基を表わし、R¹はアルキル基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、R²は複素環式若しくは縮

(7)

状化合物から選ばれる1,2-エポキシド基を含有しない単量体若しくは初期重合体のカチオン的重合性有機物質も、前記VA族元素の輻射線感受性オニウム塩の有効量の存在下輻射エネルギーに暴露することによって重合し得ることを開示している。同様に上記式1で表わされるオニウム塩だけが記載されている。

更により最近には、米国特許第4102687号明細書に於て、同じ特許権者が尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂及びフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化を、第VA族オニウム塩の存在下で紫外線照射して開始させ、加熱によって硬化を完了させ得ることを開示している。再び式1で表わされるオニウム塩だけが記載されている。

その後硫黄のオニウム塩に関するこの特許権者の開示は、スルホニウム塩に限定された。

このように英國特許第1535492号明細書には、エポキシド樹脂、ビニルモノマー及びプレポリマー、環状有機エーテル、環状有機エステ

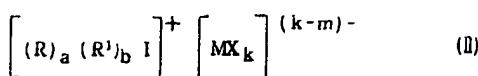
合環構造を形成する多価肪肪族若しくは芳香族基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子、セレンまたはテルルを表わし、Mは金属原子またはメタロイド原子、例えばアンチモン、鉄、ピスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、ホウ素、磷またはヒ素を表わし、Qはハロゲン基を表わし、aは0, 1, 2または3を表わし、bは0, 1または2を表わし、cは0または1を表わし、a+b+cの合計は3またはXの原子価を表わし、dは(e-f)を表わし、fはMの原子価であり、2ないし7の整数を表わし、eはfより大きい0までの整数を表わす。)で表わされる化合物だけである。

この直後の英國特許第1518141号明細書及び対応する米国特許第4058400号明細書に於ては、同じ特許権者がビニルモノマー、ビニルブレボリマー、環状エーテル、環状エステル、環状スルフィド、環状アミン及び有機ケイ素環

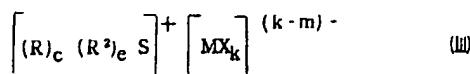
(8)

ル、環状有機スルフィド、環状アミン及び環状有機ケイ素化合物のカチオン的重合のためのアリールスルホン酸、ハロアリールスルホン酸、アルキルスルホン酸及びハロアルキルスルホン酸の輻射線感受性スルホニウム塩の使用が記載されている。

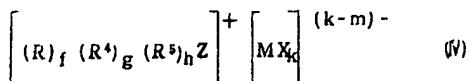
米国特許第4139385号明細書には、ポリチオールによるポリオレフィンの硬化において、スルホニウム及び他の塩の使用が開示されている。ジアリルフタレート、ジアリルマレートまたはトリアリルシアヌレートのようなポリエチレン性不飽和化合物を、トリメチロールプロパン-トリチオグリコレートまたはペントエリトリットテトラ(3-メルカブトプロピオネット)のようなポリチオール及び例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネートまたはテトラフルオロボレートと混合し、それから紫外線照射する。触媒として使用する塩は次式2：



または III :



または IV :



(式中、 R は 1 値の芳香族基を表わし、

R^1 は 2 値の芳香族基を表わし、

R^2 は複素環式若しくは結合環構造を形成する多価脂肪族若しくは芳香族基を表わし、

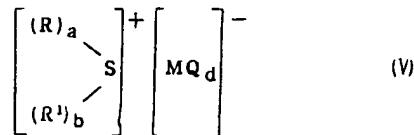
R^4 はアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、

R^5 は芳香族、複素環式または結合環構造を形成する多価の基を表わし、

M は金属性原子若しくはメタロイド原子を表わし、

X はハロゲン基を表わし、

(II)



で表わされるトリアリールスルホニウム塩を、照射によってクリシジルアクリレートのような 1,2-エポキシド基を含有する脂肪族不飽和組成物またはエポキシド樹脂とメチルメタクリレート、ポリエステル若しくはステレンのような脂肪族不飽和物質との混合物の硬化を開始させるのに使用し得ることが開示されている。式 V において、R は置換されていてもよい炭素原子数 6 ないし 13 の芳香族炭化水素若しくは複素環式基を表わし、 R^1 は置換されていてもよい 2 値の芳香族炭化水素または複素環式基を表わし、a は 1 または 3 を表わし、b は 0 または 1 を表わし、S は 3 の原子価を有し、この原子価は R 単独または R と R^1 との組み合せによって消されてもよく、M は金属性原子若しくはメタロイド原子を表わし、Q はハロゲン基を表わし、そ

Z は塩素、磷、ヒ素、ビスマスまたはアンチモン原子を表わし、

a は 0 または 2 を表わし、

b は 0 または 1 を表わすが、 $a+b=2$ 若しくはヨウ素の原子価を表わし、

c は 0 または 3 を表わし、

d は 0 または 2 を表わし、

e は 0 または 1 を表わすが、 $(c+d+e)=3$ または硫酸の原子価を表わし、

f は 0 ないし 4 の整数を表わし、

g は 0, 1 または 2 を表わし、

h は 0, 1 または 2 を表わし、 $(f+g+h)=4$

または Z の原子価を表わし、

j は $(k-m)$ を表わし、

m は M の原子価であり、2 ないし 7 を表わし、k は 1 より上で 8 以下の整数を表わす。) で表わされる全ての化合物である。

西ドイツ特許第 2833648 号明細書には、次式 VI :

(VI)

して d は 4, 5 または 6 を表わす。

米国特許第 4136102 号明細書には、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネートまたはヘキサフルオロアンチモネートアニオンを含有する種々のスルホニウム塩及びこれら化合物のエポキシド樹脂の硬化への使用が記載されている。これらは種々の不特定環状有機及び環状有機ケイ素化合物の重合にも有用であると記載されている。

西ドイツ公開特許第 2730725 号公報には、芳香族オニウム塩によるポリビニルアセタールをも含有するエポキシド樹脂組成物の光硬化が開示されている。ここに記載の硫酸のオニウム塩は式 I で表わされる化合物だけである。

米国特許第 4081276 号明細書には、光重合開始剤の層を輻射エネルギーに曝露し、それからカチオン的重合性物質例えばエポキシド樹脂と接触させるフォトレジスト画像特に印刷回路の形成方法が記載されている。冉びここに記載の硫酸のオニウム塩は前記式 I で表わされる化

合物である。

他の特許権者は、ベルギー特許第845746号明細書に於て、触媒として芳香族スルホニウム塩若しくは芳香族ヨードニウム塩を使用する分子量1.5エポキシ基以上のポポキシド官能価を有する化合物と少くとも1のヒドロキシ官能価を有する化合物とからなる混合物の光重合を記載している。

米国特許第4090936号明細書に於て、この第2の特許権者は、(a)約1ないし1.3の範囲内の平均エポキシド官能価を有する有機化合物、(b)(a)と相溶性があり、カラス転移温度約-20°Cないし105°Cの範囲内である、少くとも1個のアクリレート若しくはメタクリレートモノマーから誘導された重合体、またはステレンとアリルアルコールとの共重合体、またはポリビニルブチラート重合体である有機重合体の(a)の重量に対して3ないし50重量%及び(b)第VA族若しくは第VA族元素のオニウム塩またはハロニウム塩である芳香族鉛塩光重合開始剤とからな

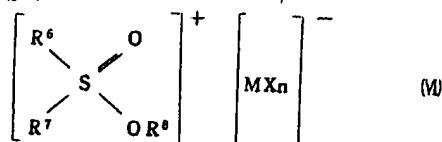
55

によつても硬化し得ることを見出した。

更にアリールオキシスルホキソニウム塩の利点は、これらを含有する組成物が、触媒として通常のスルホニウム塩を含有するものと相違して、照射によつて不快なメルカプタン臭を生ぜしめない。

従つて本発明は、a)カチオン性触媒の影響下で高分子量に変換され得る化合物若しくは該化合物の混合物と

b)次式M:



(式中、R⁶及R⁷は各々1)ハロゲン原子で置換されていてもよくそして銀がエーテル酸素原子若しくはスルホニル基で中断されていてもよい炭素原子数1ないし6のアルキル基、(ii)炭素原子数6ないし15のアリール基、または(iii)炭素原子数6ないし15のアリールオキジ基を表わす

56

る光硬化性液体組成物を記載している。

この第2の特許権者の米国特許第4069054号明細書の他の開示は、カチオン的重合性モノマー、芳香族スルホニウム化合物及び増感剤として芳香族第三アミン、芳香族第三ジアミンまたは芳香族多環式化合物とを含有する光重合性組成物に関するものである。

芳香族スルホニウム塩、即ちトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、エポキシド樹脂の光重合の為に商業的に使用されてきた。

本発明者等は、驚くべきことにカチオン的重合性物質がアリールオキシスルホキソニウム塩によって光重合し得ることを見出した。触媒としてのこれら塩の使用は、一般には従来技術のスルホニウム若しくはヨードニウム塩の使用よりは、光重合がより早く進行する。更に米国特許第4102687号明細書の教えから予測されるものとは反対に、本発明者等は、酢酸-ホルムアルデヒド樹脂が照射または熱の適用のいずれ

57

か、またはR⁶及びR⁷は上記式の硫黄原子と一緒にになって複素環式基を形成する炭素原子数4ないし10の二価の基を表わし、R⁸は炭素原子数6ないし15のアリール基を表わし、Mは金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、Xはハロゲン原子好ましくはフッ素原子若しくは塩素原子を表わし、nは4, 5または6でMの原子価より1大きい数を表わす。)で表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩の有効量とからなる組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、本発明の前記組成物に化学線を照射することからなるカチオン系触媒の作用下で高分子量物質に変換され得る化合物若しくは化合物の混合物を高分子量物質に変換する方法を提供することである。

本発明者等は、カチオン的重合性物質も本発明の組成物を加熱することによって重合され得ることを見出した。

従つて本発明の第三の目的は、本発明の前記組成物を加熱することからなるカチオン系触媒

58

の作用下で高分子量物質に変換し得る化合物若しくは化合物の混合物の高分子量物質への変換方法を提供することである。

好ましくは R^6 及び R^7 は別々に基を表わす場合は、各々炭素原子数 1 ないし 4 のアリール基若しくはアリールオキシ基を表わし、または R^6 と R^7 とが一緒になって形成した炭素原子と水素原子のみから構成される单環式鎖を表わす。より好ましくは、 R^6 は各々 1 個または 2 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってまたは 1 個または 2 個のフッ素原子、塩素原子または臭素原子によって場合によっては置換されてもよいフェニル基若しくはナフチル基を表わす。更に好ましくは R^7 はまた未置換または各々 1 個または 2 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によって、または 1 個または 2 個のフッ素原子、塩素原子または臭素原子によって置換されたフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基またはナフチルオキシ基を表わす。 R^6 及び R^7 が一緒になって二価の基を表わす場合は、更に好まし

09

・サフルオロホスフェート、メチルジフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、
p - トリルフェノキシ - p - トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、エチル (エチルスルホニルメチル) - p - トリルオキシ - スルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、O - クロロフェノキシ - p - トリル - p - フェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、1 - フェノキシ - 1 - オキシド - テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロホスフェート、1 - フェノキシ - 1 - オキシド - テトラヒドロチオフェニウムテトラフルオロボレート及び 1 - フェノキシ - 1 - オキシド - テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネート。

式 VI で表わされる塩は一般に公知であり (チャーキー (Chakey)、スノシン (Snodin)、ステーブンス (Stevens) 及びホワイティング (Whiting)、ジャーナル オブ ケミカル ソサイティ - (J.Chew.Soc), (C), 1970, 682 - 6 参照)、

くは R^6 及び R^7 は基 + CH_2 基を表わす。

R^6 は更に好ましくは未置換または各々炭素原子数 1 ないし 4 の 1 個若しくは 2 個のアルキル若しくはアルコキシ基によって、1 個若しくは 2 個のニトロ基によってまたは 1 個若しくは 2 個のフッ素原子、塩素原子若しくは臭素原子によって置換されたフェニル基若しくはナフチル基を表わす。

M は好ましくはホウ素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマス特にホウ素またはリンを表わす。

アニオン MX_n^- は、例えばヘキサクロロビスマスエートであってもよいが、好ましくはヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロホスフェートまたはテトラフルオロボレートを表わす。

適当なスルホキソニウム塩としては例えば次の化合物が挙げられる：ジフェニルフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキ

10

そして適当なスルホンまたは次式 VII :



(式中、 R^6 及び R^7 は前記の意味を表わす。) で表わされるアルカンスルホン酸若しくはアレンスルホン酸のアリールエステル (例えばジメチル、スルホン、テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド、フェニルメタンスルホネートまたはフェニルベンゼンスルホネート) の過剰量の存在下で次式 VII :



(式中、 R^6 、 M 、 X 及び n は前記の意味を表わす。) で表わされる相応するアーンジアゾニウム塩の分解によって得られる。

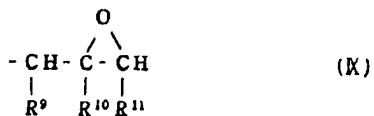
b) の使用量は組成物化学量の照射またはこの組成物を加熱して重合を誘起させるのに十分な量である。通常 a) 成分 100 重量部に b) 成分 a ないし 7.5 特に a 5 ないし 6 重量部使用される。成分 a) は好ましくは 1,2 - エポキシド、ヒニ

11

12

ルモノマー若しくはプレポリマー、アミノラスト若しくはフェノーブラストである。例えばエビクロロヒドリン、プロピレンオキシドのようなモノ-1,2-エポキシドまたはローブチルグリシジルエーテル若しくはフェニルグリシジルエーテルのような一価アルコール若しくはフェノールのグリシジルエーテルであり得る; まだ例えばグリシジルアクリレート若しくはメタクリレートのようなグリシジルエステルであり得る。

好ましくはエポキシド樹脂特に酸素原子を直接結合した次式Ⅹ:



(式中、 R^9 及び R^{11} は R^{10} が水素原子若しくはメチル基を表わす場合には、各々水素原子を表わし、 R^{10} が水素原子を表わす場合には R^9 及び R^{11} は一緒にになって $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表わす。)で表わされる少くとも1個の基を含有するエポキシド

四

シジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートのビニル重合によって得られる。

更に例えば分子当り少くとも2個の遊離のアルコール性ヒドロキシル基及び/またはフェタル性ヒドロキシル基を含有する化合物を適当なエビクロロヒドリンとアルカリ性の条件下或いは酸性触媒の存在下で反応させ、その後アルカリで処理することにより得られるポリグリシジル及びポリ(メチルグリシジル)エーテルが挙げられる。これらエーテルはエチエングリコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール及びポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ソルビトール及びポリ(エビクロロヒドリン)のような非環式アルコールから; レゾルシノール、キニトール、

樹脂である。

このような樹脂としては例えば分子当り2個若しくはそれ以上のカルボン酸基を含有する化合物と、エビクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたはメチルエビクロロヒドリンとアルカリの存在下で反応させることによって得られるポリグリシジル及びポリ-(メチルグリシジル)エステルが挙げられる。このようなポリグリシジルエステルは、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または二量化若しくは三量化リノール酸のような脂肪族ポリカルボン酸から; テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及び4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸から; 及びフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸から誘導することができる。他の適当なポリグリシジルエステルは、ビニル酸のグリシジルエステル特にグリ

四

ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン及び1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキ-3-エンのような脂環式アルコールから; 及びN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン及びp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族環を有するアルコールから製造することができる。またはこれらはレゾルシトール及びハイドロキノンのような单環フェノールから及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(或いはビスフェノールAとして知られている)、2,2-ビス(5,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール及びフルフルアルデヒドのようなアルデヒドとフェノール自体若

四

四

しくは環が塩素原子または各々炭素原子数9までを含有するアルキル基によって置換されたフェノール（例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール及び4-第三ブチルフェノール）とから形成されたノボラックのような多環フェノールから製造することができる。

ポリ（N-グリシジル）化合物としては、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス（4-アミノ-フェニル）メタン及びビス（4-メチルアミノフェニル）メタンのようなアミンのN-グリシジル誘導体；トリグリシジルイソシアヌレート；及びエチレン尿素及び1,3-プロピレン尿素のような環状アルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体及び5,5'-ジメチルヒダントインのようなヒダントインのN,N'-ジグリシジル誘導体を使用することもできる。しながら一般にはこれらは好ましくない。

ポリ（s-グリシジル化合物）として、例えばエタン-1,2-ジオール及びビス（4-メルカブトメチルフェニル）エーテルのようなジ

四

キサテトラシクロ[6.2.1.0^{2,7,03,6}]ウンデシ-9-イルオキシ）エタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート及びこの6'-ジメチル誘導体、エチレングリコールビス（3,4-エポキシシクロヘキサン-カルボキシレート）、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-8,9-エポキシ-2,4-ジオキサスピロ-[5,5]-ウンデカン及びエポキシド化ブタジエン若しくはブタジエンとエチレン系化合物（例えばステレン及び酢酸ビニル）との共重合体を使用することもできる。

所望によつては、エポキシド樹脂の混合物を使用することができる。

本発明に使用するのに特に好ましいエポキシド樹脂は、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン及びビス（4-ヒドロキシ-フェニル）メタンのような二価フェノールの及びブタン-1,4-ジオールのような二価アルコールの前躯されていてもよいジグリシジルエーテル

四

チオールのジ-（s-グリシジル）誘導体を便用することもできるが、これらはまた好ましくはない。

R⁰及びR¹¹が一緒にになって-CH₂-CH₂-基を表わす式Kで表わされる基を有するエポキシド樹脂としては、例えばビス（2,3-エポキシ-シクロベンチル）エーテル、2,3-エポキシシクロベンチルグリシジルエーテル及び1,2-ビス（2,3-エポキシシクロベンチルオキシ）エタンが挙げられる。

異なる種類のヘテロ原子に結合した1,2-エポキシド基を有するエポキシド樹脂としては、例えばリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステルを使用することができる。

エポキシド基の一端または全てが末端にないエポキシド樹脂としては、例えばビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロベンタジエンジオキシド、4-オキサテトラシクロ[6.2.1.0^{2,7,03,6}]ウンデシ-9-イルグリシジルエーテル、1,2-ビス（4-オ

四

である。

所望によつてはエポキシド樹脂は、多価アルコール即ち分子当り少くとも2個のアルコール性好ましくは第一ヒドロキシル基を有する化合物と一緒に硬化させてもよい。好ましくは多価アルコールは、エポキシド樹脂の1,2-エポキシド当り0.5ないし1.5特に0.75ないし1.25のアルコール性ヒドロキシル基を供給するのに十分な量存在させる。多価アルコールは好ましくは炭素原子と水素原子のみからなるアルコール性ヒドロキシル基に加えて、場合によつてはエーテル酸素原子、アセタールまたはカルボニルオキシ基として存在する酸素原子及びハロゲン原子を含有する。多価アルコールが分子量少くとも100そして特に1000以上であるのが更に好ましい。適当な多価アルコールとしては例えばポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレングリコール）、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリエビクロロヒドリン、エチレンオキシド、プロピレンオキシ

四

ドまたはテトラヒドロフランのグリセロール若しくは1,1,1-トリメチロールプロパンの存在下でのテトラヒドロフランの重合によって得られるポリ(オキシエチレン)-、ポリ(オキシプロピレン)-及びポリ(オキシテトラメチレン)トリオール、ヒドロキシル-末端ポリカブロラクトン、ステレンとアリルアルコールとの共重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロビルセルロース、ヒドロキシル含有ポリビニルアセタール及びセルロースの部分エステル例えばアルロースアセテートブチラートが挙げられる。

重合し得るビニルモノマー及びプレポリマとしては、ステレン、 α -メチルステレン、アリルベンゼン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキ-1-エン、N-ビニルビロリジン-2-オン、N-ビニルカルバゾール、アクロレイン、イソブレン、ブタジエン、ビペリレン、酢酸ビニル、及びイソブチルエーテル、メチルビニルエーテルのよう

即

4のアルキル基またはアセチル基を表わす。)で表わされる基の少くとも2個を含有する。このようなアミノプラスチックとしては、例えば下記アミド及びアミド様物質のN-ヒドロキシメチル、N-メトキシメチル、N-ブトキシメチル及びN-アセトキシメチル誘導体が挙げられる。

なビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、エチレングリコールとポリ(オキシエチレングリコール)とのビニルエーテル及び各々が3,4-ジヒドロ-2H-ビラン環の一端を形成する少くとも2個の環状ビニルエーテル環を有する環状ビニルエーテル、例えば3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-イルメチル3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-カルボキシレート及びこのプレポリマーが挙げられる。好ましくはビニル化合物は、脂肪族一価アルコールのビニルエーテル及び3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-イルメチル3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-カルボキシレート及びこのプレポリマーである。

a)成分として好ましいアミノプラスチックは、分子当たり1個若しくは複数個のアミド若しくはチオアミド経緯原子に直接結合した次式：



(式中、R¹²は水素原子、炭素原子数1ないし

即

I 尿素、チオ尿素及び次式X：



(式中、R¹³は酸素原子または硫黄原子を表わし、R¹⁴は次式X)：



(式中、R¹³は前記の意味を表わす。)で表わされる基またはメチル基、メトキシ基またはヒドロキシル基によって置換されていてもよく、そして-CO-, -O-または-N(R¹⁵)-(式中、R¹⁵は炭素原子数4までのアルキル若しくはヒドロキシアルキル基を表わす。)基で中断されてもよい二価の基を表わし、該二価の基はメチル若しくはメトキシ置換基または-CO-若しくは-N(R¹⁵)-中断基のほかに炭素原子数2ないし4を含有する。)で表わさ

れる環式尿素。

このような環式尿素としては、例えばエチレン尿素(イミダゾリジン-2-オン)、ジヒドロキシエチレン尿素(4,5-ジヒドロキシイミダゾリジン-2-オン)、ヒダントイン、ウロン(テトラヒドロ-オキサジアジン-4-オン)、1,2-プロピレン尿素(4-メチルイミダゾリジン-2-オン)、1,3-プロピレン尿素(ヘキサヒドロ-2H-ビリミド-2-オン)、ヒドロキシプロピレン尿素(5-ヒドロキシヘキサヒドロ-2H-ビリミド-2-オン)、ジメチルプロピレン尿素(5,5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ビリミド-2-オン)、ジメチルヒドロキシプロピレン尿素及びジメチルメトキシプロピレン尿素(4-ヒドロキシ-及び4-メトキシ-5,5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ビリミド-2-オン)、5-エチルトリアジン-2-オン及び5-(2-ヒドロキシエチル)-トリアジン-2-オンが挙げられる。

(35)

ヒドの縮合生成物及びこのような縮合生成物と炭素原子数1ないし4の脂肪族一価アルコールとの部分的若しくは完全にエーテル化した生成物である。

好ましいフェノーブラストは、フェノールとアルテヒドとから製造したレゾールである。適當なフェノール類としてはフェノール自体、ノゾルシノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、p-クロロフェノール、各々炭素原子数1ないし9の1個若しくは2個のアルキル基で置換されたフェノール例えばo-、m-及びp-クレゾール、キシレノール、p-第三ブチルフェノール、p-ノニルフェノール及びフェニル基で置換されたフェノール特にp-フェニルフェノールが挙げられる。フェノールと縮合させるアルテヒドとしては、ホルムアルテヒドが好ましいがアセトアルテヒド及びフルフルアルテヒドのような他のアルテヒドを使用することもできる。所望によつてはこのような硬化性フェ

(37)

I 炭素原子数4までを含有する脂肪族一価及び二価アルコールのカーバーメート及びジカーバーメート例えばメチル、エチル、イソブロビル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシ-n-ブロビル及び3-ヒドロキシ-n-ブロビルカーバメート、エチレン及び1,4-ブタレンジカーバメート。

II アセトグアナミン、ベンゾグアナミン及びアジボクアナミンのようなメラミン及び他のポリアミノ-1,3-トリアジン。

所望によつては、N-ヒドロキシメチル基とN-アルコキシメチル基の両方またはN-ヒドロキシメチル基とN-アセトキシメチル基の両方を含有するアミノブラストを使用することができる(例えば1個ないし3個のヒドロキシル基がメチル基でエーテル化されたヘキサメチロールメラミン)。

好ましいアミノブラストは、尿素、ウロン、ヒダントインまたはメラミンとホルムアルデ

(36)

ノールアルテヒド樹脂の混合物を使用することができます。

好ましいレゾールは、フェノール、p-クロロフェノール、レゾルシノールまたはo-、m-若しくはp-クレゾールとホルムアルテヒドとの縮合生成物である。

好ましくは本発明の組成物は光重合させねばならない場合には、増感剤をも含有する。本発明者等は適當な増感剤を混入させることによって、硬化速度が更に増加し、そのためより短い照射時間及び/またはより強力でない照射源の適用を可能とする。更に可視光線に対する感度も高められる。染料以外の増感剤特に少くとも3個の縮合ベンゼン環を有し、イオン化エネルギーが7.5eV以下である芳香族多環式化合物がより効果的であると判明した。このような増感剤としては、米国特許第4069054号明細書に記載のものが適しており、このようなものとしては、アントラセン、ルブレン、ペリレン、フェナシスレン、フル

(38)

オランテン及びビレンが挙げられる。a)の重量に対して、増感剤は0.1ないし2特に0.25ないし0.75重量%含有するのが好ましい。

光重合工程において、波長200ないし600nmの化学線を使用するのが好ましい。化学線の適当な光源は、カーボンアーク、水銀アーク、紫外線を発するリンの蛍光灯、アルゴン及びキセノングローランプ、タンクステンランプ及び写真投光ランプが挙げられる。これらうちで水銀アーク特に太陽灯、螢光太陽灯及びハロゲン化金属性灯が最も適している。照射に必要な時間は、例えば使用する個々の重合性基質、光線の種類及び照射物質からの距離を含んだ種々の要因に依存する。適当な時間は、光重合技術に通じた者によって容易に決めることができる。下記の方法のように、このように光重合した生成物を、混合しており熱硬化剤によって加熱してなお硬化し得なければならない場合には、勿論照射は熱硬化剤によって光重合生成物の実質上の熱硬化が起

(39)

ともできる。光重合を適用する場合には、ガラスのように少くとも1つが化学線に対して透明である2個の物体の表面間に本発明の組成物の層をサンドイッチし、それから集成体を加熱若しくは照射しそして所望によっては加熱して重合を完了させることができる。

本発明の組成物は、シート成形用コンパウントを含む繊維強化複合材料の製造にも使用される。

本発明の組成物は、繊布若しくは不織布、一方向長さまたはショットストランドの形であってもよい強化用繊維(ストランド、フィラメント及びホイスカーを含む)、特にガラス、ポウダ、ステンレス鋼、タンクステン、アルミナ、炭化珪素、アスペスト、ポタシウムチタネットホイスカー、ポリ(m-フェニレン イソフタルアミド)、ポリ(p-フェニレン テレフタルアミド)またはポリ(p-ベンズアミド)のような芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはカーボンに液体形で直接適用

る以下の温度で実施する。

本発明の組成物を実質上熱だけで重合させねばならない場合には、好ましくは100℃ないし175℃の温度で好ましくは3ないし20分間加熱する。

本発明の組成物は、表面塗料として使用することができる。本発明の組成物は、鋼、アルミニウム、銅、カドミウム、亜鉛、紙または木のような基質に好ましくは液体として塗布し、照射若しくは加熱することができる。マスクを通して照射することによって塗膜の一部を光重合させ、照射しなかった部分を溶媒で洗浄して、光重合した不溶部分を正しい位置に残しながら未重合部分を除去することができる。このように本発明の組成物は印刷版及び印刷回路の製造に使用することができる。光重合性組成物から印刷版及び印刷回路を製造する方法はよく知られている(例えば英國特許第1495746号明細書参照)。

本発明の組成物は、接滑剤として使用するこ

(40)

することができる。繊維強化複合材料は、有利には僅かの張力下で光重合組成物のフィルム上に置き、それから次にこのようなフィルムを所望によっては上面に置いてもよく、それから集成体を加熱しながら加圧するバッチ法によって製造することもできる。繊維強化材料を光重合組成物のフィルムと接触させ、それから所望によってはこのような第2のフィルムを繊維強化材料の逆の面に置きそして熱と圧力を適用することにより伝統的に製造することもできる。より好都合には、好ましくはベルト若しくは可剥性シートによって逆の面上に支持させたこの上に2枚のフィルムを、各照射面に接触するように繊維強化材料に同時に適用する。このような2枚のフィルムを適用する場合は、このフィルムは同一若しくは異なっていてもよい。

多層複合材料は、1個若しくはその以上の複数の繊維強化材料の間に造込んだフィルム及び層を加熱及び加圧することによって製造することができる。強化材料として一方向繊維を使用する場

(41)

(42)

合には、これらの連続層は架橋構造を形成させるために配向させることができる。

繊維強化材料と共に、金属箔（例えばアルミニウム、銅またはチタン）のような他の種類の強化剤またはプラスチック材料のシート（例えば芳香族若しくは脂肪族ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホンまたはポリカーボネート）またはゴム（例えばネオブレンまたはアクリロニトリルゴム）のシートを使用することができる。

或いは強化繊維と本発明の組成物の混合物を、直接複合材料を形成させるために加熱する。

シート成形用コンパウンドの製造において、本発明の組成物は、チョップトストランド強化材及び他の成分と共に支持シートを通して層中に照射させるか或いは加熱する。

重合性組成物は、好ましくは複合材料が合計20ないし80重量%の組成物を含有するように、従って強化材が80ないし20重量%であるように適用する。より好ましくは、合計30ないし50重量%の組成物が使用される。

(43)

は樹脂の硬化を完了させるために加熱する。

従ってそれ故本発明の他の具体例は、エポキシド樹脂若しくはフェノoplastを、エポキシド樹脂若しくはフェノoplastの重合のための有効量の式VIで表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩とB-段階の生成物を形成させるためのエポキシド樹脂若しくはフェノoplastの潜熱硬化剤の硬化量の存在下で照射させ、そして所望によってはこれを加熱することによって組成物の硬化を完了させる。

更に本発明の具体例は、エポキシド樹脂若しくはフェノoplast、組成物を化学線に照射させることによって該エポキシド樹脂若しくはフェノoplastを重合させるための有効量の式VIで表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩及びエポキシド樹脂若しくはフェノoplastの潜熱硬化剤の硬化量を含有する組成物からなる。

エポキシド樹脂組成物の適当な熱活性架橋剤としては、無水ポリカルボン酸、アミンの錯体

本発明の組成物は、バテ及び充てん剤の製造に有用である。本発明の組成物は、被覆すべき製品を液体組成物中に浸漬し、引き上げ、付着した被膜を加熱または照射して光重合させ（ここで固化する）そしてその後所望によって加熱する浸漬被覆として使用することができる。

本発明者等は、アリールオキシスルホキソニウム塩を使用し、2段階でエポキシド樹脂及びフェノoplastを硬化できることを見出した；樹脂を最初にアリールオキシスルホキソニウム塩とエポキシド樹脂またはフェノoplastのための潜熱活性化架橋剤の存在下で化学線を照射することによって部分的に硬化したB-段階に変換させ、そして第二工程で部分的に硬化した組成物を、熱活性架橋剤によって硬化が完了するよう加熱する。このようにして液体若しくは半液体組成物を製造することができ、それからこれを固化させるために照射しながら造形することも基質に含浸させるのに使用することもできる；それから固化した物質を所望によって

(44)

特にエチルアミン、トリメチルアミン及びニューオクチルジメチルアミンのような第一若しくは第三脂肪族アミンと三弗化ホウ素若しくは三塩化ホウ素との錯体及び滑ボロンジフルオライドキレートが挙げられる。

芳香族ポリアミンとイミダゾールは、おそらくは発生した酸触媒とアミンとの反応によりあまりよくない結果が得られるので好ましくない。比較的粗粒子である場合には、ジシアンジアミドを好都合に使用することができる。

レゾールの適当な熱活性架橋剤としては、ヘキサメチレンテトラミン及びバラホルムが挙げられる。

光重合後の熱硬化に必要な加熱温度及び時間並びに熱活性硬化剤の割合は、日常実験によって容易に見出されそしてエポキシド樹脂とフェノール-アルデヒドレゾールの熱硬化に関して既に十分知られているものから容易に導きだせる。

光重合後に熱硬化させることができるエポキ

(45)

(46)

シド基またはフェノール系ヒドロキシル基を有する樹脂を含有する組成物は、多層印刷回路の製造に特に有用である。

通常多層印刷回路は、数個の銅の両面印刷回路板から互いに積層して製造されそして通常は B 一段階のエポキシド樹脂若しくはフェノール - ホルムアルデヒド樹脂を含浸させたガラス繊維の絶縁シートで互いに分離されている。熱硬化剤を回路板中の光重合性樹脂の層に混合しない場合には、プレートと交互に重ねる絶縁層（好都合にはエポキシ樹脂若しくはフェノール - ホルムアルデヒド樹脂プレブレクである）中に混入させることができる；プレブレクがあまり厚くない場合には、プレブレク中に含有している十分な量の熱硬化剤が光重合させたエポキシド樹脂若しくはフェノール - ホルムアルデヒド樹脂の架橋反応を誘発するために移行する。横層物を加熱しそして層を一緒に接觸させるために圧縮する。しかしながら通常の光重合性物質は、潤滑若しくは樹脂 - 含浸ガラス繊維シート

(47)

射させながらマンドレル若しくは巻型のまわりにまく。このようなフィラメント巻織は、硬質巻織が一工程で形成される時よりはより容易にマンドレル若しくは巻型の除去を可能とする程度の柔軟性をまだ有している。必要な場合には、巻織は組成物を架橋するために加熱する。

更にこのような適用においては、液体形の組成物の層が固化^りて、一緒に結合されるべき 2 個の表面間に置かれそして接触してフィルム接着層を生ずるまで照射し、そして集成体を加熱して組成物を完全に架橋させる。フィルムは、剝離し得る膜シート例えばポリオレフィン、ポリエステルまたはシリコーン離型剤の塗膜を有するセルロース紙シートを一方の面に備えていてもよい。集成体の取扱いは、フィルムが粘着性の表面を有する場合は、しばしばより容易になる。このようなフィルムは室温で粘着性であるが、組成物の完全な架橋に適用される加熱条件下で硬質、不溶、不融の樹脂に架橋する物質をフィルムに塗布することによって製造すること

(49)

のいずれかと強い結合を形成しない。まだ銅を複っている光重合体で結合されている横層物は、それ故本来弱くそして使用に際し層剥離を生じ得る。それ故強力を溶媒または例えはブラシによる機械的方法によってエッティング工程後に残留している感光性重合体を除去するのが通常のプラクチスである。このような剥離取り工程は、印刷回路の銅または回路レジスト上の横層物の表面を損じ得るので、板と一緒に結合させる前に光重合した物質を除去する必要性を回避する方法の必要性があった。本発明の組成物中の残留架橋基の存在は、板を結合させた時に架橋が起り、そのため銅及び樹脂含浸ガラス繊維基質に対して良好な接着力が得られ、前記言及した必要性を回避することを意味する；また高いガラス転移温度の生成物が得られる。

光重合後に熱硬化を本発明の組成物の他の適用は、フィラメント巻きにある。このように繊維強化剤の通常的トウに耐熱硬化剤を含有する組成物を含浸させ、それから化学織に巻織を照

(48)

ができる。しかしながら特に組成物の重合が進みすぎない場合には、更に処理しなくとも適度の粘着性を有している。適當な被覆体としては、鉄、亜鉛、銅、ニッケル及びアルミニウム、のような金属、セラミック、ガラス及びゴムが挙げられる。

次に実施例により本発明を説明する。特記しないかぎり「部」は「重量部」を表わす。

これら実施例に使用したアリールオキシスルホキソニウム塩はチャークレイ (Chalkley) 他の前記引用文献中に記載のようにして製造した。
実施例 1

2,2-ビス(4-クリシジルオキシフェニル)プロパン 50 部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 30 部、1,4-ビス(クリシジルオキシ)ブタン 20 部及びフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート 2 部の混合物を形成させることによって硬化性組成物を製造した。この

(50)

組成物の $10\mu\text{m}$ 厚のフィルムをプリキ板上に塗布し、2個の中圧水銀アーク灯($80\text{W}/\text{cm}$)を含有する・ミニ-キュアー(Mini-cure)・装置〔プライマーク(Primarc) Ltd〕を、ベルト速度 $30\text{m}/\text{分}$ の操作で1回通過させて、紫外線に曝露した。樹脂は硬質で3秒以下の耐溶媒性フィルム(即ちアセトンを吸収させた脱脂綿織物で20回以上の摩擦に耐えた)に硬化した。

実施例2

実施例1で作った硬化性フィルムの一部を、 1mm 厚のガラス板に $10\mu\text{m}$ 厚に塗布した。別のガラス板をこの上面に重ね、この組成体に 8cm の距離のプライマーク $80\text{W}/\text{cm}$ の中圧水銀アーク灯から照射した。照射5秒後ガラス板は永久的に一緒に結合した。

実施例3

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート100部にフェノキシ-p-トリルオキシースルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート2部を加えた。

(51)

5秒後に不粘着性塗膜を得た。スルホキソニウム塩を省略した場合には、樹脂は照射によって粘着性のままであるがふき取りまたは水で容易に除去することができた。

実施例4

フェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部とからなる組成物の一部を、プリキ板に $10\mu\text{m}$ フィルムとして塗布した。この層に 22cm の距離の 400W 高圧ハロゲン化金属石英灯(主として $365\text{m}\mu$ 帯に放射を有する)から照射した。5分照射後に、更に5分間放置して不粘着性になる僅かに粘着性のフィルムを得た。上記混合物の他の一部をビレン0.5%に加えた。この混合物を $10\mu\text{m}$ フィルムとしてビレンのない混合物と同じ照射条件で照射して、4.5秒の照射後に不粘着性塗膜を得た。このフィルムはアセトンで除去することはできなかつた。

(53)

ート2部を加えた。成分を十分に混合した後、混合物をプリキ板に $10\mu\text{m}$ 厚のフィルムとして塗布した。 8cm の距離の $80\text{W}/\text{cm}$ 中圧水銀アーク灯から5秒間照射して、硬質、不粘着性塗膜を得た。

実施例4

P:F比1:1.6の市販のフェノール-ホルムアルデヒドレゾール100部にフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシースルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート2部を加えた。 $10\mu\text{m}$ フィルムとしての混合物を実施例3に記載の条件下で照射し、5秒後に硬質透明フィルムを得た。

実施例5

尿素:ホルムアルデヒド比1:1.4の高濃度に縮合した市販の尿素-ホルムアルデヒド樹脂100部にフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシースルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート2部を加えた。 $10\mu\text{m}$ 厚のフィルムとしての混合物を実施例3に記載の条件下で照射し、

(52)

実施例7

$10\mu\text{m}$ 厚のフィルムとしての1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロホスフェート2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部からなる混合物を、実施例2に記載の条件下で照射して、20秒照射後に不粘着性塗膜を得た。

実施例8

ヘキサフルオロホスフェートの代りに1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムテトラフルオロボレート2タを使用して実施例7の手順を繰り返した。1分間照射後に不粘着性塗膜を得た。

実施例9

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート100部にp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシースルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート1部を加えた。混合物を $10\mu\text{m}$ フィル

(54)

ムとして実施例2に記載の条件下で照射して、1秒以下の照射後に硬質、耐溶媒性塗膜を得た。

実施例10

フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート1部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシヘニル)プロパン100部の混合物を、10μmフィルムとして実施例2に記載の条件下で照射して、1秒以下の照射後に硬質、耐溶媒性塗膜を得た。

実施例11

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)-プロパン100部にメチルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート1部を加えた。実施例2の手順に従って、5秒照射後に十分硬化した塗膜を得た。

実施例12

メチルジフェノキシ類似物の代りにジフェニルフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート1部を使用して実施例11の手順を繰り返した。10秒照射後に硬質、硬

(55)

リグリシジルエーテル25部、n-オクチルジメチルアミンの三塩化ホウ素錯体4部及びp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート2部の混合物を形成させることによって液体組成物を調製した。この硬化性組成物をガラス布(平織)に含浸させることによってプレブレクを作るのでに使用し、それから両面を8cmの距離の80W/cm中圧水銀アーク灯から5秒間照射した。6枚の10cmのプレブレクを120°Cで1時間21MN/m²の圧力でプレスして6層のガラス布積層物を作った。ガラス58%からなるこの積層物は、層間剪断強さ448MN/m²であった。

実施例13

2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテル(エポキシド分5.3当量/Kg)1.9、1,1,2,2-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル(エポキシド分5.2当量/Kg)4.9、臭素含有フェノールで軟化点約50°Cでエポキシド分2

化した付着性フィルムが形成された。

実施例13

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロオフェニウム ヘキサフルオロアンチモネット2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部とからなる混合物の10μm厚の塗膜を使用して実施例2の手順で実施した。10秒間照射後不粘着性塗膜を得た。

実施例14

ミニ-キュラー 操作をベルト速度90m/分で操作する以外は実施例1の手順を繰り返した。樹脂は19秒内で硬質耐溶媒性塗膜に硬化した。

上記組成物の他の一部にピレン0.5%を加えた。この混合物を同じ照射条件で照射して、僅か10秒後に不粘着性塗膜を得た。

実施例15

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン75部、エポキシド分5.6当量/Kgのフェノール-ホルムアルデヒド ノボラックのボ

(56)

当量/Kgに前駆させた2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテル5.9及びp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート0.18をシクロヘキサン10gに溶かした溶液を調製した。銅被着積層物をこの組成物で被覆し、溶媒を蒸発させて約10μm厚のフィルムとした。22cmの距離の500W中圧水銀灯を使用し、このフィルムにネガを通して10分間照射した。照射後画像をトルエンで現像し、照射後トルエンで画像を発現させ、未照射域を洗い流して銅上に良好なレリーフ画像を残した。それから未塗布の銅城を35%塩化第二鉄水溶液(41%重量/重量FeCl₃)を使用してエッティングし、塗布域はそのまま残した。

実施例17

この実施例は照射による多価アルコールとエポキシド樹脂の共硬化を説明する。

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート100部、

ヒドロキシル分 35.6 当量/Kg の市販のステレン-アリルアルコール共重合体（モンサントケミカル社の“RJ 100”）100 部及び p-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部からなる組成物をブリキ板上に 10 μm 厚の塗膜としてブリキ板上に塗布し、中圧水銀アーク灯 (80W/cm) から照射した。2 秒間で不粘着性柔軟な塗膜が形成された。

実施例 1.8

この実施例においては、本発明の触媒を従来技術の触媒と光重合の誘発における効能を比較した。

触媒 2 部、2,2-ビス(4-クリシジルオキシフェニル)プロパン 50 部、3,4-エポキシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 30 部及び 1,4-ジクリシジルオキシブタン 20 部から組成物を調製した。ブリキ板上に 10 μm 厚のフィルムを塗布し、ベルト速度 60m/分で操作した。ミニキュ

(59)

いて、より活性なもののが一つであることが示されている。

a 及び b の組成物中で使用されているスルホキソニウム塩の先行技術のもの以上の優秀性は、明らかに示されている。

実施例 1.9

これ及び次の実施例は、本発明の組成物の熱硬化を説明する。

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロテオフェニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部を、2,2-ビス(4-クリシジルオキシフェニル)-プロパン 98 部と混練した。混合物の試料 159 はまだ流動性であるが 60°C、24 時間加熱後にもゲル化しなかった；試料 159 を 110°C 及び 150°C で加熱して、17 分及び 6 分間それぞれ硬化させた。組成物は滑であること（即ち約室温での未硬化状態では長い貯蔵寿命を有するが、高温で加熱すると急速に硬化する）を示した。

(61)

ア-（Minicure）。装置（実施例 1 に記載した）を 2 回通過させて紫外線を照射した。塗膜が不粘着性になるのに必要な照射時間を次表に掲げた。

組成物	触媒	不粘着性になる時間(s)
a	フェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	7
b	フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	13
c	トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート	42
d	3'-ジニトロジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート	43

上記したように、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートは、商業的にエポキシド樹脂の光重合に使用されている。エポキシド樹脂の光重合にも適するとして上記特許文献に提案されているヨードニウム塩の 3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートは、本発明者の未刊行実験にお

(60)

実施例 2.0

フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部及び 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 98 部からなる組成物を、ブリキ板上に 10 μm 厚のフィルムとして塗布し、120°C で 15 分間加熱した。硬質不粘着性塗膜を得た。

実施例 2.1

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロテオフェニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部と実施例 4 で使用したフェノール-ホルムアルデヒド レゾール 98 部の混合物をブリキ板上に 10 μm 厚の層として、110°C で 15 分間加熱した。耐アセトン性の硬質塗膜を得た。

特許出願人

チバ ガイギー アクチングゼルシャフト

代理人

勢 優 美 (ほか1名)



(62)